

PRODUCTION OF PERFLUOROCARBON POLYMER HAVING SULFONIC ACID TYPE FUNCTIONAL GROUP**Publication number:** JP62288616**Publication date:** 1987-12-15**Inventor:** MIYAKE HARUHISA; WATAKABE ATSUSHI**Applicant:** ASAHI GLASS CO LTD**Classification:**

- international: B01J39/20; C08F2/24; C08F2/26; C08F214/18; C08F214/26; C08F216/14; C08J5/22; B01J39/00; C08F2/12; C08F214/00; C08F216/00; C08J5/20; (IPC1-7): B01J39/20; C08F2/26; C08F214/26; C08F216/14; C08J5/22

- european:**Application number:** JP19860130398 19860606**Priority number(s):** JP19860130398 19860606**Report a data error here****Abstract of JP62288616**

PURPOSE: To readily obtain a polymer having a high ion exchange capacity in an aqueous medium, by copolymerizing a sulfonic acid type functional group-containing perfluorocarbon monomer with a perfluoroolefin in the presence of a specific emulsifying agent. **CONSTITUTION:** (B) A sulfonic acid type functional group-containing perfluorocarbon monomer expressed by formula II, etc., and (C) a perfluoroolefin are mixed with (A) an aqueous medium containing preferably 0.001-5wt% emulsifying agent expressed by formula I (R_f is polyfluoroalkyl; M is H, alkali metal, etc.) to give 20-60wt% copolymerization ratio of the component (B) and a polymerization initiating source, e.g. disuccinyl peroxide, etc., is added to carry out reaction at, e.g. 20-90 deg.C under $\geq 2 \text{ kg/cm}^2$ reaction pressure and afford the aimed polymer having 0.5-2.0 mequiv. ion exchange capacity based on 1g dried resin.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-288616

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)12月15日

C 08 F 214/26
B 01 J 39/20
C 08 F 2/26
216/14

MK Q

7602-4J
8017-4G

MK Z
1 0 1
C E W

A-8620-4J

C 08 J 5/22

7258-4F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 スルホン酸型官能基を有するパーフルオロカーボン重合体の製造方法

⑯ 特 願 昭61-130398

⑰ 出 願 昭61(1986)6月6日

⑱ 発 明 者 三 宅 晴 久 横浜市緑区東本郷町885の177

⑲ 発 明 者 渡 豊 淳 横浜市磯子区杉田3の16の1

⑳ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

スルホン酸型官能基を有するパーフルオロ
カーボン重合体の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 水性媒体中で重合開始剤の作用によりスル
ホン酸型官能基含有パーフルオロカーボンモ
ノマーとパーフルオロオレフィンとを乳化共
重合せしめる方法において 一般式

R_1-SO_3M

R_1 : ポリフルオロアルキル基

M : H、アルカリメタル、あるいは

$NR^1R^2R^3R^4$ (R^1, R^2, R^3, R^4 はそれ

ぞれ独立にHまたはアルキル基)

で表わされる乳化剤を用いることを特徴とす
るスルホン酸型官能基を有するパーフルオロ
カーボン重合体の製造方法。

(2) 一般式において R_1 がパーフルオロアルキ
ル基である特許請求の範囲第1項記載の方法。

(3) 一般式において、 R_1 が炭素数 6~12の
パーフルオロアルキル基である特許請求の範
囲第2項記載の方法。

(4) スルホン酸型官能基含有パーフルオロカー
ボンモノマーが

$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_7SO_3F$

であって、これと共重合させるパーフルオロ
オレフィンがテトラフルオロエチレンであ
り、前者の共重合割合が20重量%以上である
特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、スルホン酸型官能基を有するパー
フルオロカーボン重合体の製造方法に関し、更
に詳しく言えば、水性媒体中の乳化共重合によ
りスルホン酸型モノマーの含有割合の高い、即
ち高イオン交換容量のスルホン酸型パーフルオ
ロカーボン重合体を製造し得る新規な方法に関
する。

従来、テトラフルオロエチレンの如き含フッ
素モノマーの水性媒体中乳化重合においては、

$C_2F_5COONH_4$ 、 $C_6F_{13}COONH_4$ などのパーフルオロカルボン酸型乳化剤を用いる重合系が採用されている。 $CF_2=CF(OCF_2)_3COOCH_3$ の如きカルボン酸型官能基を有するモノマーと C_2F_4 などの共重合においても、同様のパーフルオロカルボン酸型乳化剤が用いられており、水性媒体中乳化共重合により高イオン交換容量のパーフルオロカーボン重合体が円滑有利に製造されている。

一方、 $CF_2=CF(OCF_2CF_2SO_2F)$ の如きスル

ホン酸型官能基を有するモノマーと C_2F_4 などとの共重合において、高イオン交換容量を達成するためには、重合媒体を使用しない塊状重合、あるいはトリクロロトリフルオロエタンの如きフッ素系溶剤を媒体とする溶液重合が採用されている。スルホン酸型モノマーと C_2F_4 などの共重合に水性媒体中乳化重合を採用する方法は、文献上では一般に知られている。然るに、本発明者の研究によれば、従来のパーフルオロカルボン酸型乳化剤を用いた通常的水性媒体中乳化

イオン交換容量のスルホン酸型官能基含有パーフルオロカーボン重合体を製造可能であるという新規知見を得たものである。本発明は、この乳化剤を用いたスルホン酸型官能基含有パーフルオロカーボン重合体の製造方法に関する下記の発明である。

水性媒体中で重合開始剤の作用によりスルホン酸型官能基含有パーフルオロカーボンモノマーとパーフルオロオレフィンとを乳化共重合せしめる方法において 一般式



R^1 : ポリフルオロアルキル基

M : H 、アルカリメタル、あるいは

$NR^2R^3R^4$ (R^1, R^2, R^3, R^4 はそれ

ぞれ独立に H またはアルキル基)

で表わされる乳化剤を用いることを特徴とするスルホン酸型官能基を有するパーフルオロカーボン重合体の製造方法。

本発明に用いられるスルホン酸型乳化剤は炭素数 3~20、好ましくは 6~12のポリフルオロ

重合においては、超音波乳化処理を施す場合(特開昭60-250009号公報参照)以外はイオン交換容量が極めて低いものしか得られず、陽イオン交換酸原料として用いる場合の少なくとも0.5ミリ当量/グラム乾燥樹脂を達成することが非常に難しいことが判明した。

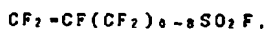
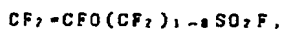
本発明者は、上記の如き問題点の認識に基づいて、超音波処理のような特殊な処理を必要としない水性媒体中の乳化共重合により高イオン交換容量のスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体を容易に製造できる手段を提供すべく、種々の研究、検討を重ねた結果、次のような興味深い知見を得るに至った。

即ち、水性媒体中乳化重合において、乳化剤として従来用いられている $C_2F_5CO_2NH_4$ 、 $C_6F_{13}CO_2NH_4$ などのカルボン酸型乳化剤のかわりに $C_6F_{13}SO_3NH_4$ などのスルホン酸型乳化剤を用いて、スルホン酸型官能基含有パーフルオロカーボンモノマーとパーフルオロオレフィンとの乳化共重合を行うことにより、円滑有利に高

アルキル基好ましくはパーフルオロアルキル基を有するものまたはそれらの混合物を用いることが、乳化作用が大きく、電荷移動作用が小さいため好ましい。 $R^1 \sim R^4$ はいずれも水素原子であることが好ましく、それがアルキル基の場合は低級アルキル基が好ましい。好ましい M は NH_4 、または K あるいは Na であり、特に NH_4 が好ましい。かかる含フッ素乳化剤は通常は水性媒体中0.001~5重量%、好ましくは0.05~3重量%、さらに好ましくは0.1~2重量%の濃度で使用され得る。乳化剤の使用が多くなる程スルホン酸型官能基の多い重合体を得られるが、過剰であると重合体の洗浄やコストの面で好ましくないため、その使用量の上限は上記程度であることが適当である。

本発明において採用されるスルホン酸型官能基含有パーフルオロカーボンモノマーとしては、従来より公知乃至周知のものなどが広範囲にわたって例示され得る。好適なものとしては、一般式 $CF_2=CF-(OCF_2CFX)_1-(O)_0-(CF_2)_0-$

$(CF_2CFX')_n-A$ (式中、 l は 0~3、 m は 0~3、 n は 0~12、 q は 0 又は 1 であり、 X は $-F$ 又は $-CF_3$ であり、 X' は $-F$ 又は $-CF_3$ であり、 A はスルホン酸型官能基である) で表わされるフルオロビニル化合物が例示される。通常は入手容易性などの点から、 X 及び X' は $-CF_3$ 、 l は 0 又は 1、 m は 0、 n は 0~8、 q は 0 又は 1 であり、また A は共重合反応性などから $-SO_2F$ が好ましい。かかるフルオロビニル化合物の好ましい代表例としては、



などがあげられる。

本発明においては、パーフルオロオレフィンと上述の如きスルホン酸型官能基含有パーフルオロカーボンモノマーとが水性媒体中で乳化共

重合成を生成せしめるべく、選定されるのが好ましい。

本発明により得られるスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体をイオン交換膜として使用する場合には、そのイオン交換容量は、0.5~2.0 ミリ当量/グラム乾燥樹脂という広い範囲から選択されるが、以下に述べる如き条件を採用することにより、イオン交換容量を大きくしても、生成共重合体の分子量を高くでき、従って共重合体の機械的性質や耐久性は低下することがないのである。イオン交換容量は、上記の範囲でも、共重合体の種類に応じて異なるが、好ましくは 0.7 ミリ当量/グラム乾燥樹脂以上、特に 0.8 ミリ当量/グラム乾燥樹脂以上の場合が、イオン交換膜としての機械的性質及び電気化学的性能上好ましい。また、本発明で得られるスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体の分子量は、イオン交換膜としての機械的性能及び製膜性と関係するので重要であり、 T_0 の値で表示すると、150℃以上、好ましくは

重合せしめられるが、スルホン酸型官能基含有パーフルオロカーボンモノマーを二種以上で使用できるだけでなく、これらモノマーの他に、他の成分、例えばカルボン酸型官能基含有パーフルオロカーボンモノマー、 $CF_2=CFOR_1$ (R_1 は炭素数 1~10 のパーフルオロアルキル基を示す)、あるいは $CF_2=CF-CF=CF_2$ 、 $CF_2=CF(CF_2)_{l-m}OCF=CF_2$ の如きジビニルモノマーなどの一種又は二種以上を併用することもできる。而して、本発明においては、水性媒体中の乳化共重合によりスルホン酸型官能基含有パーフルオロカーボンモノマーが高割合で共重合したパーフルオロカーボン重合体を目的としているので、通常は該スルホン酸型官能基含有パーフルオロカーボンモノマーの共重合割合が 20 重量%以上であるパーフルオロカーボン重合体を生成せしめるべく、上記各種モノマーの使用割合を選定するのが望ましい。特に、スルホン酸型官能基含有パーフルオロカーボンモノマーの共重合割合が 25~80 重量%程度のパーフ

170~340℃、特に 180~280℃程度とするのが好適である。

本明細書中において「 T_0 」なる言葉は、次のように定義されるものである。即ち、共重合体の分子量に關係する容量流速 100 $\text{ml}^3/\text{秒}$ を示す温度が T_0 と定義される。ここにおいて容量流速は、共重合体を 30 kg/cm^2 加圧下、一定温度の径 1 mm 、長さ 2 mm のオリフィスから熔融流出せしめ、流出する共重合体量を $\text{ml}^3/\text{秒}$ の単位で示したものである。尚、「イオン交換容量」は、次のようにして求めた。即ち、H 型の陽イオン交換樹脂膜を、1N の HCl 中で 80℃、5 時間放置し、完全に H 型に転換し、HCl が残存しないように水で充分洗浄した。その後、この H 型の膜 0.5 g を、0.1N の NaOH 25 ml に水を 25 ml 加えてなる溶液中に、室温で 2 日間静置した。次いで膜をとり出して、溶液中の NaOH の量を 0.1N の HCl で逆滴定することにより求めるものである。

本発明においては、スルホン酸型モノマーな

と官能性単量体とパーフルオロオレフィンとの共重合反応を、水性媒体の使用量を水性媒体/官能性単量体の重量比で20/1以下にし、好ましくは10/1以下に制御して実施することが好適である。水性媒体の使用量が多すぎる場合には、反応装置の大型化あるいは共重合体分離回収など作業操作面の不利があげられる。

次に、本発明においては、 $2\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上の共重合反応圧力を採用することが好適である。共重合反応圧力が低すぎる場合には、共重合反応速度を実用上満足し得る高さに維持することが困難であり、高分子量の共重合体の形成に難点が認められる。又、共重合反応圧力が低すぎると、生成共重合体のイオン交換容量が高くなり、含水量増大などによる機械的強度、イオン交換性能の低下傾向が増大することになる。尚、共重合反応圧力は、工業的实施における反応装置上又は作業操作上などを考慮して、 $50\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下から選定されるのが望ましい。かかる範囲よりも高い共重合反応圧力の採用は可能で

あるが、本発明の目的を比例的に向上せしめ得るものではない。従って、本発明においては、共重合反応圧力を $2\sim 50\text{kg}/\text{cm}^2$ 、好ましくは $4\sim 30\text{kg}/\text{cm}^2$ の範囲から選定するのが最適である。

本発明の共重合反応に關しては、前記反応条件の他の条件や操作は、特に限定されることなく広い範囲にわたって採用され得る。例えば、共重合反応温度は、重量開始源の種類や反応モル比などにより最適値が選定され得るが、通常は余りに高温または低温は工業的实施に対して不利となるので、 $20\sim 90^\circ\text{C}$ 、好ましくは $30\sim 80^\circ\text{C}$ 程度から選定される。

而して、本発明において重合開始源としては、前記の好適な反応温度において高い活性を示すものを選定するのが望ましい。例えば、室温以下でも高活性の電離性放射線を採用することもできるが、通常はアゾ化合物やパーオキシ化合物を採用する方が工業的实施に対して有利である。本発明で好適に採用される重合開始源

は前記共重合反応条件下に $20\sim 90^\circ\text{C}$ 程度で高活性を示すジコハク酸パーオキシサイド、ベンゾイルパーオキシサイド、ラウロイルパーオキシサイド、ジベンタフルオロプロピオニルパーオキシサイド等のジアシルパーオキシサイド、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)出酸塩、4,4'-アゾビス(4-シアノワレリアン酸)、アゾビスイソプロピロニトリル等のアゾ化合物、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシビバレート等のパーオキシエステル類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシサイド等のハイドロパーオキシサイド類、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の無機過酸化物及びそれらのレドックス系等である。

本発明においては、重合開始源濃度は、全モノマーに対して0.0001~3重量%、好ましくは0.0001~2重量%程度である。開始源濃度を下

げることによって、生成共重合体の分子量を高めることが可能であり、高イオン交換容量を保持することが可能である。開始源濃度を余りに高くすると、分子量の低下傾向が増し、高イオン交換容量で高分子量の共重合体の生成に対して不利となる。

その他通常的水性媒体中乳化共重合において用いられる分散剤、緩衝剤、分子量調整剤等を添加することもできる。又、本発明における共重合反応を阻害しないもので、連鎖移動の少ないものであれば、例えばフロン系溶媒として知られている弗素化系又は弗素化塩素化系飽和炭化水素等の不活性有機溶媒を添加することもできる。

而して、本発明においては、生成共重合体濃度を40重量%以下、好ましくは30重量%以下に制御して実施するのが好適である。余りに高濃度にすると、共重合体組成の不均一性の増大、ラテックスの分散破壊などの難点が認められる。

本発明のスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体は、適宜手段にて製膜され得る。例えば、必要により官能基を加水分解でスルホン酸基に転換するが、かかる加水分解処理は製膜前でも製膜後でも可能である。通常は製膜後に加水分解処理する方が望ましい。製膜手段には種々のものが採用可能であり、例えば加熱熔融成形、ラテックス成形、適当な溶液に溶解させての注型成形など公知乃至周知の方法を適宜採用し得る。更に、異なるイオン交換容量を有する膜或いはカルボン酸基等の異なる官能基を有する膜と2層以上に積層することも可能である。また、クロス、繊維、不織布等による補強を加えることもできる。

本発明のスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体からのイオン交換膜は、種々の優れた性能を有するために、各種分野、目的、用途などに広範囲に採用され得る。例えば、拡散透析、電解還元、燃料電池の隔膜などとして、特に耐触性が要求される分野で好適に使用される。な

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 35mg、および $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$ 20gを内容積 0.2ℓ のステンレス製オートクレーブに仕込み液体窒素で十分脱気した後、57℃とし、テトラフルオロエチレンを $8\text{kg}/\text{cm}^2$ に仕込み重合を開始させた。反応中は系外よりテトラフルオロエチレンを導入し、圧力を一定に保持した。5時間後に未反応のテトラフルオロエチレンをバージして重合を終了させ、得られたラテックスを襲集し、洗浄乾燥を行なって17.4gの共重合体を得た。該共重合体のイオン交換容量は1.20ミリ当量/グラム乾燥樹脂であった。該共重合体を250℃でプレス製膜すると強靱なフィルムが得られ、25% NaOH 水溶液で加水分解するとスルホン酸型イオン交換膜が得られた。

次に乳化剤として $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{NH}_4$ の代わりに $\text{C}_8\text{F}_{17}-\text{CO}_2\text{NH}_4$ 0.20gを用いた以外は同様にして重合、後処理を行なったところ、得られた共重合体のイオン交換容量は0.1ミリ当量/グラム乾燥樹脂以下であった。

かでも、アルカリ電解用の陽イオン選択性隔膜として使う場合には、カルボン酸型膜との積層膜などにおいて高い性能を発揮し得るものである。例えば、上記のような陽イオン交換樹脂膜にて、陽極と陰極とを区画して陽極室と陰極室とを構成し、陽極室に塩化アルカリ水溶液を供給して電解し、陰極室から水酸化アルカリを得る所謂二室型槽の場合でも、2規定以上の濃度の塩化ナトリウム水溶液を原料にして5~50A/dm²の電流密度で電解することにより、30%以上の高濃度の水酸化ナトリウムが高い電流効率と低い槽電圧で長期にわたって安定して製造できる。

次に、本発明の実施例について、更に具体的に説明するが、かかる説明によって本発明が限定されるものでないことは勿論である。

[実施例]

実施例1

イオン交換水 100g、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{NH}_4$ 0.20g、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 0.50g、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.29g、

実施例2

テトラフルオロエチレンの圧力を $9\text{kg}/\text{cm}^2$ にした以外は実施例1と同様に重合、後処理を行なったところ、得られた共重合体のイオン交換容量は0.85ミリ当量/グラム乾燥樹脂であった。

実施例3

乳化剤として $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{K}$ 0.20gを用い、テトラフルオロエチレンの圧力を $5\text{kg}/\text{cm}^2$ にした以外は実施例1と同様に重合した。得られた共重合体のイオン交換容量は0.82ミリ当量/グラム乾燥樹脂であった。

実施例4

乳化剤として $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{NH}_4$ 1.00gを用い、テトラフルオロエチレンの圧力を $9\text{kg}/\text{cm}^2$ にした以外は実施例1と同様に重合、後処理を行なったところ、得られた共重合体のイオン交換容量は1.05ミリ当量/グラム乾燥樹脂であった。

[発明の効果]

本発明は、従来のカルボン酸型乳化剤を用い

た乳化共重合では超音波処理などの特殊な処理をしない限り得られなかったスルホン酸基を多量に有するパーフルオロ共重合体をスルホン酸型乳化剤を用いることにより、特殊な処理なしで容易に合成する手段を提供するものである。

乳化剤のスルホン酸型官能基は塩型、酸型のいずれも使用可能であるが、特にアンモニウム塩型を用いた場合にスルホン酸型官能基を有するモノマーの共重合比を高めることが容易である。

代理人	内	田	明
代理人	萩	原	亮
代理人	安	西	篤
			夫